

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-14770

⑬ Int.Cl.⁴C 07 D 213/85
A 01 N 43/40

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6664-4C
Q-7215-4H

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 5-シアノピリジン-3-カルボキサミド化合物及び植物成長抑制剤

⑯ 特 願 昭61-158449

⑰ 出 願 昭61(1986)7月4日

⑱ 発 明 者 八 木 原 照 兵庫県姫路市の形町の形1177番地の5
 ⑱ 発 明 者 後 藤 幸 久 兵庫県姫路市網干区興浜1903の3番地
 ⑱ 発 明 者 正 本 和 久 兵庫県姫路市余部区上余部500番地
 ⑱ 発 明 者 森 島 靖 雄 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘3丁目6番11号
 ⑱ 発 明 者 長 部 広 和 兵庫県姫路市網干区新在家940番地
 ⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

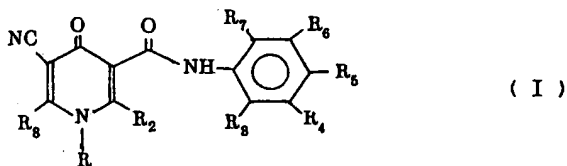
明 細 書

1. 発明の名称

5-シアノピリジン-3-カルボキサミド化合物及び植物成長抑制剤

2. 特許請求の範囲

1. 式(I):



[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基、又は $-(CH_2)_n-R_1$ (nは1～3の整数、 R_1 は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキルチオ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、 $C_3 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及

び低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよいアリール基； R_2 及び R_3 は同一または異なって、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよいアラールキル基、ハロゲン化アルキル基又は、5もしくは6員の異項環基； R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は各々同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、低級アルキコキシカルボニル基、シアノ基又はニトロ基]

で表わされる5-シアノピリジン-3-カルボキサミド化合物又はその付加塩。

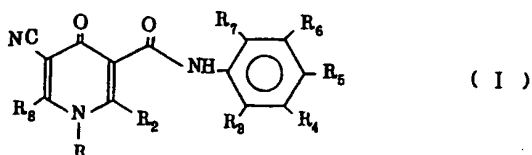
2. 式(I)の基 が、2,6-ジエチルフェニル、4-プロモ-2,6-ジエチルフェニル又は4-クロロ-2,6-ジエチルフェニル基である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3. 式(I)のR及びR₂のアルキル基の炭素数が1~4である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の化合物。

4. 式(I)のR及びR₂の低級アルケニル及び低級アルキニル基の炭素数が1~4である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の化合物。

5. 式(I)のR₃がメチル又はエチル基である特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の化合物。

6. 式(I)



[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基、又は-(CH₂)_n-R₁(nは1~3の整数、R₁は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキルチオ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、C₃~C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級ア

ルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアリール基；R₂及びR₃は同一または異なって、C₁~C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基又は、5もしくは6員の異項環基；R₄、R₅、R₆及びR₇は各々同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、低級アルキルカルボニル基、シアノ基又はニトロ基]

で表わされる5-シアノピリジン-3-カルボキサミド化合物又はその付加塩の少なくとも一種を有効成分として含有することとを特徴とする植物成長抑制剤。

- 3 -

7. 式(I)の基 が、2,6-ジエチルフェニル、4-プロモ-2,6-ジエチルフェニル又は4-クロロ-2,6-ジエチルフェニル基である特許請求の範囲第6項記載の植物成長抑制剤。

8. 式(I)のR及びR₂のアルキル基の炭素数が1~4である特許請求の範囲第6項又は第7項記載の植物成長抑制剤。

9. 式(I)のR及びR₂の低級アルケニル及び低級アルキニル基の炭素数が1~4である特許請求の範囲第6項又は第7項記載の植物成長抑制剤。

10. 式(I)のR₃がメチル又はエチル基である特許請求の範囲第6~9項のいずれかに記載の植物成長抑制剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、5-シアノ-1,4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミドに属する新規化合物に関するものである。この発明の化合物は、植物に対して成長抑制作用を示す。

- 4 -

(従来の技術)

従来から、1,4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミドに属するある種の化合物が知られている。

たとえば、サンコウスカーヤシンスカ、W. (Zankowska-Jasinska, W.) らはN-(4-クロルフェニル)-1,4-ジヒドロ-4-オキソ-1,2,6-トリフェニル-3-ピリジンカルボキサミド、1-(4-クロルフェニル)-1,4-ジヒドロ-4-オキソ-N,2,6-トリフェニル-3-ピリジンカルボキサミドを報告し(Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem., 23(11), 901(1975)参照)、また岡氏らは、1,4-ジヒドロ-4-オキソ-N,2,6-トリフェニル-3-ピリジンカルボキサミド、1,4-ジヒドロ-4-オキソ-N,1,2,6-テトラフェニル-3-ピリジンカルボキサミド、1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-オキソ-N,1-ジフェニル-3-ピリジンカルボキサミドを報告している(Zesz. Nauk. Univ. Jagiellon., Pr. Chim., 21, 141

(1976))。

加藤鉄三らは、N-(4-クロルフェニル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド、1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-オキソ-N-フェニル-1-(フェニルメチル)-3-ビリジンカルボキサミド、1,4-ジヒドロ-N-(4-メトキシフェニル)-2,6-ジメチル-4-オキソ-1-(フェニルメチル)-3-ビリジンカルボキサミドおよびN-(4-クロルフェニル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-オキソ-1-(フェニルメチル)-3-ビリジンカルボキサミドの4つの化合物を報告しているが(薬学雑誌、101巻、40頁(1981年)参照)、この文献はケテン誘導体の反応性に関するものであり、これらの化合物がいかなる分野に利用されるかについては触れられていない。またカナダ特許第1,115,278号(およびJ. B. Pierce等J. Med. Chem. 25, 131(1982)を参照)には、抗炎症作用を有する4-ピリドン化合物についての記載が見られ、1,4-

ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-オキソ-N,1-ジフェニル-3-ビリジンカルボキサミド類、N,1-ジブチル-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド、N,1-ジドデシル-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミドおよびN-(4-クロルフェニル)-1-エチル-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミドなどが開示されている。

また、特開昭54-24,892号公報、特開昭51-43,783号公報と特開昭51-48,686号公報には、医薬用として、1,4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミドの部分構造を有するセファロsporin類を開示している。

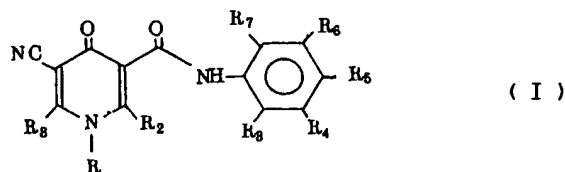
一方、植物成長調整剤、特に化学的交配剤として活性を示す化合物として、1,4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ビリジンカルボン酸の誘導体が知られているが(特開昭52-144,676号公報、特開昭57-114,573号公報参照)、化合物(I)のような

- 7 -

5-シアノ-1,4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド化合物を有効成分とする植物成長抑制剤は知られていなかった。この発明は、5-シアノ-1,4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド化合物に属する一群の新規化合物並びにこれらの化合物のうち少なくとも1種を有効成分として含有する植物成長抑制剤を提供するものである。

(目的と構成)

この発明は、下記の式(I)で示される化合物及びその付加塩を提供するものである。



[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基、又は、-(CH₂)_n-R₁(nは1~3の整数、R₁は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキル

チオ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、C₃~C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアリール基；R₂及びR₃は同一または異なっており、C₁~C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラール基、ハロゲン化アルキル基又は、5もしくは6員の異項環基；R₄、R₅、R₆及びR₇は各々同一又は異なっており、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、低級アルキルカルボニル基、シアノ基又はニトロ基]。

この発明で、低級アルキル基、低級アルコキシ基などで用いた用語「低級」とは、C₁~C₅の

炭素原子を含有する基を意味する。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチルのような低級アルキル基；メトキシ、エトキシ、プロボキシ、イソプロボキシ、ブトキシ、のような低級アルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロボキシカルボニル、ブトキシカルボニルのような低級アルコキシカルボニル基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオのような低級アルチルチオ基等が挙げられる。

また、低級アルケニル基及び低級アルキニル基には、ビニル、アリル、イソプロベニル、2-ブテニル、1,3-ブタジエニル、2-ペンテニル、1,4-ペンタジエニル、1,6-ヘプタジエニル、1-ヘキセニル、エチニル、2-プロビニルなどが含まれる。

シクロアルキル基には、シクロプロピル、シクロペンチル又はシクロヘキシル基などが含まれる。

ハロゲン化アルキル基には、トリフルオロメチ

ル、クロルメチル基などが含まれる。

低級アルコキシアルキル基には、メトキシメチル、エトキシメチル、プロボキシメチル、ブトキシメチル基などが含まれる。

ハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素、又はフッ素原子が挙げられる。

アラルキル基には、ベンジル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル基などが含まれる。

アリールオキシ基には、フェニルオキシ、ナフチルオキシ基などが含まれる。

5もしくは6員の異項環基には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選択されたヘテロ原子を1~3個含有する5もしくは6員の異項環基が含まれる。たとえば、フリル、テトラヒドロフリル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピラゾリルなどの5員環の基；ピリジル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニルなどの6員環の基が挙げられる。これらの基は、メチル又はエチルのようなアルキル基、ハロゲン原子又はフェニル基で置換されても

- 1 1 -

よい。フェニル基で置換された場合、環内の2つの炭素原子と結合して縮合環を形成してもよい。縮合環を形成した場合の例としては、ベンゾチアゾリル、ベンゾフリル、キナゾリニル、キノキサリニル基などが挙げられる。

この発明の式(I)の化合物は、塩基性を示すとき、塩酸、硫酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの酸との付加塩、また分子内にカルボキシル基が存在するとき無機塩基との付加塩を形成しうる。このような付加塩もこの発明の範囲に含まれる。

この発明の式(I)の化合物又はその付加塩は植物成長抑制作用を有する。

この発明の化合物が持つ植物成長抑制作用は、水田、畑地、果樹園、牧草地、芝生地、森林あるいは非農耕地用の除草剤として有用な性質である。従って、この発明は、前記式(I)の化合物及びその付加塩の少なくとも一種を含有する植物成長抑制剤をも提供するものである。この発明の化合物を上記除草剤として使用する場合は、そのまま

- 1 2 -

使用してもよいが、一般には固体担体、液体担体、界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、水和剤、粒剤、乳剤等に製剤する。

これらの製剤には、この発明の化合物を水和剤では10~80%、粒剤では2~20%、乳剤では10~50%(いずれも重量%を示す。)を含有させることが好ましい。

製剤に使用される固体担体には、カオリン、バントナイト、クレー類、タルク、珪藻土、ジークライト、ゼオライト、パイロフィライト、合成含酸化珪素、炭酸カルシウム等の微粉末あるいは粒状物があり、液体担体には、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール類、アセトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等がある。

分散、乳化等のために用いられる界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリ

- 1 3 -

- 1 4 -

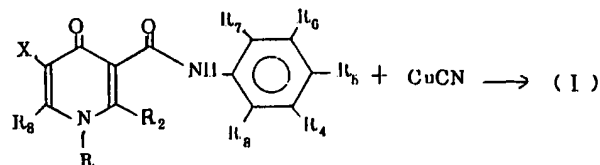
オキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン性界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤等がある。

製剤用補助剤には、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリアクリレート類、ポリビニルアルコール、植物ガム類、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)等がある。

また、この発明の化合物は、必要に応じて他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料あるいは土壌改良剤と混合使用することもできる。

この発明の式(I)の化合物は、例えば次に示す方法で作ることができる。

(方法A)



(式中、R、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈は式(I)の定義と同一；Xはハロゲン原子を示す。)

この方法は式(I)に対応するハロゲン化物すなわち、5-ハロ-1,4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド誘導体とシアン化第1銅とを無溶媒、もしくはピリジンやキノリンなどの芳香族アミンやN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンおよびヘキサメチルホスホリアミドなどの極性非プロトン溶媒中、

100℃から300℃の温度で反応させる方法である。

以下この発明を実施例によって説明する。なお実施例に示した化合物の他にこの発明に含まれる興味ある化合物の具体名としては次のものが上げ

- 15 -

られる。

2-ブチル-5-シアノ-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-1,6-ジメチル-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド、

5-シアノ-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-1,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-3-ピリジンカルボキサミド、
N-(4-ブロモ-2,6-ジエチルフェニル)-2-ブチル-5-シアノ-1,4-ジヒドロ-1,6-ジメチル-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド、

N-(4-ブロモ-2,6-ジエチルフェニル)-5-シアノ-1,4-ジヒドロ-1,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-3-ピリジンカルボキサミド、

5-シアノ-2-エチル-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-1,6-ジメチル-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド、

N-(4-ブロモ-2,6-ジエチルフェニル)-5-シアノ-2-エチル-1,4-ジヒドロ-

- 16 -

1,6-ジメチル-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド、

2-ブチル-5-シアノ-1-エチル-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-6-メチル-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド、

5-シアノ-1-エチル-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-6-メチル-4-オキソ-2-プロピル-3-ピリジンカルボキサミド、

N-(4-ブロモ-2,6-ジエチルフェニル)-2-ブチル-5-シアノ-1-エチル-1,4-ジヒドロ-6-メチル-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド、

N-(4-ブロモ-2,6-ジエチルフェニル)-5-シアノ-1-エチル-1,4-ジヒドロ-6-メチル-4-オキソ-2-プロピル-3-ピリジンカルボキサミド、

5-シアノ-1,2-ジエチル-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-6-メチル

- 17 -

- 18 -

— 4-オキソ— 3-ピリジンカルボキサミド、
 N—(4-ブロモ— 2,6-ジエチルフェニル)
 — 5-シアノ— 1,2-ジエチル— 1,4-ジヒドロ
 — 6-メチル— 4-オキソ— 3-ピリジンカルボ
 キサミド。

実施例 1

5-シアノ—N—(2,6-ジエチルフェニル)
 — 1,4-ジヒドロ— 2,6-ジメチル— 4-オキソ
 — 1—(2-フェニルエチル)— 3-ピリジンカル
 ボキサミドの合成

5-ブロモ—N—(2,6-ジエチルフェニル)
 — 1,4-ジヒドロ— 2,6-ジメチル— 4-オキソ
 — 1—(2-フェニルエチル)— 3-ピリジンカル
 ボキサミド 400mg (0.83mmol)、90%シアン
 化第一銅 95mg (0.95mmol) 及び N,N-ジメ
 チルホルムアミド 5ml の混液を還流条件下 4.5時
 間加熱した。反応液を氷水に移し、生成した沈殿
 を濾過し、水洗した。これを 30% エチレンジアミ
 ン温水溶液と共によく振り混ぜ、クロロホルムを
 加えさらによく振盪した後、水槽を除き、有機層

を 10% シアン化ナトリウム水溶液、ついで水で洗
 浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。
 脱溶媒し得られた残渣を薄層クロマトグラフで分
 離して、題記化合物 90mg (収率 31%) を得た。

実施例 2, 3

方法 A に従って 5-シアノ—N—(2,6-ジエ
 チルフェニル)— 1,4-ジヒドロ— 2,6-ジメチ
 ル— 4-オキソ— 1-フェニルメチル— 3-ピリ
 ジンカルボキサミド及び 1-ブチル— 5-シアノ
 —N—(2,6-ジエチルフェニル)— 1,4-ジヒ
 ドロ— 2,6-ジメチル— 4-オキソ— 3-ピリジ
 ンカルボキサミドを得た。

以上の実施例により製造した各化合物の物性、
 性能評価等を表 1～3 にまとめた。

なお、表 3 中の性能評価とは、次のとおりであ
 る。

タルク (50重量部)、ベントナイト (25重量部)
 ソルボール -9047 (東邦化学製、2重量部)、ソ
 ルボール -5039 (同前、3重量部) を混合しキャ
 リアを調製した。テスト化合物 50重量部と前記

— 19 —

キャリアー 200重量部とを混合し、20% 水和剤を
 作った。この水和剤を純粋に分散させ所定濃度の
 水和剤分散液を得た。別にイネ、ノビエ、二十日
 ダイコン種子を催芽させたシャーレを用意し、上
 記水和剤分散液を添加し、25℃の照明付き定温庫
 で 7 日間育苗して成長程度を、以下の基準に従っ
 て評価した。

判定	活性強度
1	無影響
2	25% 成長抑制
3	50% 成長抑制
4	75% 成長抑制
5	完全枯死

— 20 —

表 1

実施例 番号	R	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	融点 °C	分子式
1	フェニルエチル	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	215.5-218	C ₂₇ H ₂₉ N ₃ O ₂
2	フェニルメチル	"	"	"	"	"	"	"	256-258	C ₂₆ H ₂₇ N ₃ O ₂
3	ブチル	"	"	"	"	"	"	"	188-188.5	C ₂₃ H ₂₉ N ₃ O ₂

- 22 -

表 2

	IR		NMR	
	ν 値 (cm ⁻¹)	測定法	化学シフト δ 値	溶媒
1	1620, 1660, 2220	KBr	1.16(6H, t), 2.61(3H, s), 2.62(4H, q), 2.79(3H, s), 2.95(2H, t), 4.26(2H, t), 7.05-7.40(8H, br), 10.43(1H, br)	CDCl ₃ "
2	1630, 1670, 2220	"	1.15(6H, t), 2.57(3H, s), 2.63(4H, q), 2.75(3H, s), 5.26(2H, s), 6.80-7.50(8H, m), 10.43(1H, br)	"
3	1635, 1685, 2230	"	0.70-2.00(7H, m), 1.16(6H, t), 2.63(4H, q), 2.70(3H, s), 2.84(3H, s), 4.00(2H, t), 7.10(3H, s), 10.43(1H, br)	"

- 23 -

表 3

実施例番号	濃度 (ppm)	植 物 種		
		イネ	タマネギ	ダイコン
1	20	5	5	5
	100	5	5	5
2	20	1	1	5
	100	2	1	5
3	20	3	3	5
	100	5	5	5

このように、この発明の 5-シアノピリジン
 - 3-カルボキサミド化合物は植物に対し明確な
 成長抑制作用を示すことが判る。

代理人 弁理士 野 河 信太

